УДК 539.2/6;548.571

ИМПУЛЬСНАЯ СПЕКТРОМЕТРИЯ В РЕШЕНИИ ПРОБЛЕМ РАДИАЦИОННОЙ ФИЗИКИ ТВЕРДОГО ТЕЛА

В.М. Лисицын

Томский политехнический университет
E-mail: lisitsyn@tpu.ru

Статья является обзором работ в области радиационной физики твердого тела, выполненных на кафедре лазерной и световой техники ТПУ. Описаны результаты исследований элементарных процессов образования, накопления радиационных дефектов в ионных кристаллах, оптических материалах, начальных актов катастрофических процессов, перспективных методов анализа качества материалов.

В ионных кристаллах образование радиационных дефектов происходит преимущественно в результате распада электронных возбуждений. Созданные в первичном акте распада пары дефектов Френкеля со временем исчезают или преобразуются в стабильные при условиях эксперимента дефекты. Интенсивное изучение этих процессов методами импульсной спектрометрии с использованием в качестве источников возбуждения импульсных лазеров и ускорителей электронов позволило получить ряд важнейших результатов, составляющих основу современных представлений о физике радиационного дефектообразования в ионных кристаллах. Показана перспективность методов импульсной спектрометрии для исследований эволюции дефектности, динамики катастрофических процессов при мощном воздействии.

В настоящей статье представлен общий обзор выполненных на кафедре лазерной и световой техники исследований быстропротекающих процессов в ионных кристаллах с использованием экспериментальной техники с высоким временным разрешением. Обзор имеет целью показать круг научных проблем, в решении которых кафедра принимает активное участие, но не обсуждение глубины их разработки и вклада в разработку каждой из них. Результаты исследований отдельных проблем радиационной физики, выполненных на кафедре, представлены в обзорных работах [1–6].

Импульсный спектрометр

В 1976 году совместными усилиями двух кафедр, "Светотехники и источников света" (прежнее название кафедры "Лазерной и световой техники") и

"Радиационной химии" впервые в СССР в ТПИ были поставлены методы импульсной абсорбционной спектрометрии для исследований быстропротекающих процессов наносекундным временным разрешением. За прошедшие годы были созданы новые спектрометры, развиты их возможности. В настоящее время на кафедре имеется 4 импульсных оптических спектрометра для измерений спектров люминесценции и поглощения. Импульсные спектрометры являются основной экспериментальной базой, обеспечивающей развитие научных исследований на кафедре. Импульсный спектрометр предназначен для изучения стимулированных радиацией быстропротекающих процессов в твердых телах и позволяет производить измерения спектрально-кинетических параметров люминесценции и нестационарного поглощения оптических материалов после возбуждения электронным пучком, а также при последовательном возбуждении импульсами электронной и лазерной радиации.

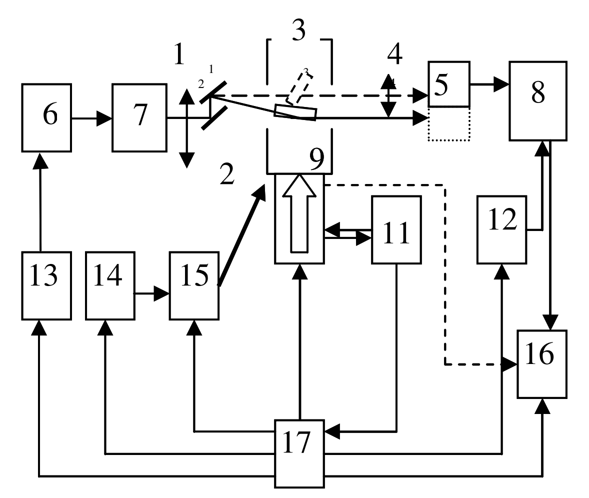


Рис. 1. *Блок-схема импульсного оптического спектрометра. 1, 4) линзы; 2) зеркала; 3) исследуемый образец; 5, 7) монохроматоры; 6 — импульсная лампа; 8) фотоэлектронный умножитель; 9) криостат; 10) импульсный наносекундный сильноточный ускоритель электронов, 11) пульт управления; 12) блок питания фотоэлектронного умножителя; 13) блок питания импульсной лампы; 14) блок накачки лазера; 15) импульсный лазер; 16) осциллограф; 17) генератор импульсов ГИ-1*

Функциональная схема импульсного спектрометра показана на рис. 1. В состав спектрометра входят: источники возбуждения (импульсный сильноточный ускоритель электронов, лазеры); источники зондирующего света (импульсная лампа ИНП-5/45 для области $10^{-9}...10^{-5}$ с, дейтериевая и галогенная лампы для области $10^{-5}...10^{3}$ с); измерительная ячейка (криостат); монохроматоры; фотоумножители (ФЭУ-97, 118, 83, 106); осциллографы; блоки импульсного питания ФЭУ и лампы; блок синхронизации, обеспечивающий срабатывание отдельных элементов в необходимой последовательности; вакуумная система, обеспечивающая давление остаточных газов в криостате до 10^{-4} Па; микрокриогенная система МСМР-110Н-3,2/20.

Технические возможности спектрометра: спектральная область измерений – 200...1200 нм; временное разрешение – 7 нс; температурный диапазон измерений – 12,5...700 К; регулируемая длительность импульса тока электронов в пределах – 2...10 нс; диапазон возможных плотностей тока пучка электронов – 0,1...1000 А/см^2; максимальная энергия электронов – 450 кэВ; средняя энергия электронов – 200...250 кэВ. Разброс значений энергий импульса потока электронов не превышает 3 %, ошибка измерений интенсивности свечения – 6 %.

Спектрально-кинетические измерения короткоживущего поглощения или люминесценции производятся методом последовательного измерения осциллограмм изменения светопропускания или свечения образцов при различных длинах волн после воздействия электронного импульса. Измерения кинетики изменения люминесценции или поглощения в широких временных интервалах проводятся путем последовательных измерений кинетики в различающихся диапазонах.

Образование первичных дефектов, их пространственное разделение

Принципиально новым для развития представлений о процессах образования дефектов в ионных кристаллах явилось получение нами 30 лет назад доказательств того, что в кристалле фторида магния (MgF_2) с решеткой рутила собственные радиационные дефекты создаются при распаде электронных возбуждений. Основанием для такого заключения послужили результаты наших исследований воздействия на кристаллы потоков жесткой ультрафиолетовой радиации и низкотемпературной плазмы [7, 8]. Было показано, что дефекты в кристалле MgF_2 создаются с высокой эффективностью при воздействии квантов и электронов с энергиями не выше 30 эВ, но превышающими ширину запрещенной зоны. В кристалле MgF_2 нет плотноупакованных линейных цепочек ионов, тем не менее созданные дефекты оказались стабильными, то есть достаточно далеко разделенными относительно друг друга в пространстве, что также казалось необычным. Следовательно, пространственное разделение может протекать эффективно и без цепочек фокусирующихся соударений [9, 10].

С появлением методов импульсной абсорбционной спектрометрии с наносекундным временным разрешением появилась возможность определить эффективность образования дефектов в кристаллах фторидов щелочных и щелочноземельных металлов (ФЩЗМ) прямыми методами. Было установлено, что на образование одной френкелевской пары дефектов (*F,H*-пары) в этих кристаллах расходуется около 1,5...3 E_g (E_g – ширина запрещенной зоны) [11–15]. С таким энергетическим выходом образование дефектов может происходить только посредством распада электронных возбуждений. Оставался открытым вопрос о том, как может быть обеспечено эффективное пространственное разделение компо-

нентов образованных пар на такие расстояния, на которых аннигиляция пар уже невозможна.

Нами было высказано предположение о том, что разделение первичных пар (*F,H*-пар) происходит посредством простого термоактивированного движения подвижного компонента пары. Предположение о такой возможности кажется вполне разумным, но маловероятным на первый взгляд. Поэтому такая возможность и не рассматривалась. Однако выполненными в [16–18] расчетами было показано, что вероятность пространственного разделения нейтральных пар посредством термоактивированного движения подвижного компонента может быть очень высокой, в ГЦК решетке вероятность разделения стремится к величине, равной 0,78. При наличии сил притяжения между компонентами пары вероятность разделения нейтральных пар уменьшается из-за снижения величины барьера для скачка подвижного дефекта в сторону неподвижного. С повышением температуры подвижный компонент становится способным преодолевать самый низкий барьер, затем более высокие. В области высоких температур вероятности преодоления барьеров, разных по величине, выравниваются, становятся одинаковыми в любом возможном направлении. То есть при высоких температурах вероятность разделения стремится к таковой для невзаимодействующих пар.

Отметим, что рост эффективности образования пар дефектов с увеличением температуры выше необходимой для делокализации подвижного компонента пары, так же как и рост эффективности накопления дефектов определяются зависимостью вероятности пространственного разделения компонентов первичной пары, но не величинами барьеров для скачков [19].

При распаде электронных возбуждений создаются не только *F, H*-, но и α, *I*-пары; не только *F, H*-, но и α, *I*-пары являются первичными продуктами распада [20, 21]. Компоненты первичной пары заряженных дефектов могут оказаться устойчивыми, если они окажутся разделенными на расстояния, превышающие радиус безусловной аннигиляции, превышающие 3 межионные. Эффективное пространственное разделение компонентов заряженных пар может быть обеспечено смещением динамического кроудиона [21, 22]. Под динамическим кроудионом понимается неустойчивый плотноупакованный ряд анионов с одним лишним ионом. Такой ряд получается при локализации электрона на *H*-центре. Возникающее при этом неустойчивое состояние переходит в устойчивое при выходе одного из ионов ряда в междоузлие. Место смещения может быть достаточно удаленным от исходного. Смещенный ион и есть *I*-центр.

Объяснение температурной зависимости эффективности образования первичных дефектов при распаде электронных возбуждений получается достаточно логичным при введении предположения о существовании некоторого преддефектного состояния. Преддефектное состояние нами [1, 2, 4] представляется как некоторое квазистабильное состояние со структурой неразделенной *FH*-пары, то есть пары анионных вакансий со смещенным относительно ее центра *H*-центром. Такое состояние имеет общий электрон и не проявляется экспериментально как пара раздельных *F* и *H*-центра. Нагревание решетки в области преддефектного состояния приводит к его распаду на экспериментально различимые *F* и *H*-центры. Нагрев решетки может осуществляться за счет энергии, выделяющейся при распаде электронного возбуждения, или за счет внешнего нагревания. Нагревом за счет энергии распадающегося электронного возбуждения объясняется наличие постоянной эффективности процесса в области низких температур, существование так называемого температурно-независимого процесса образования дефектов: собственная температура в области распадающегося электронного возбуждения здесь выше температуры кристалла. Повышение температуры кристалла увеличивает вероятность распада преддефектного состояния на пару френкелевских дефектов, имеет место термоактивированный процесс распада. Возможность существования преддефектного состояния, не являющегося ни автолокализованным экситоном (АЛЭ), ни *F* и *H*-парой дефектов, имеет теперь некоторые подтверждения. Существуют экспериментальные результаты, свидетельствующие о возможности существования нецентрально-симметричного АЛЭ, ядро которого смещено относительно центра симметрии всей системы, теоретические расчеты совершенно однозначно допускают такую возможность [23–25]. С введением в качестве промежуточного преддефектного состояния появилась возможность достаточно простого и полного представления процесса образования первичного дефекта при распаде электронного возбуждения [26].

В результате распада электронного возбуждения на пары формируется некоторое начальное взаимное распределение компонентов пары. В первичном акте создаются коррелированные пары [27]. Формирование их происходит в результате термоактивированного движения подвижного компонента образующейся пары в горячей области кристалла в месте рождения пары. Локальный разогрев в этой области происходит за счет доли энергии электронного возбуждения, избыточной над запасенной на образованной паре, существует короткое время. Локальной температуры и времени достаточно для того, чтобы подвижный компонент мог совершить один или несколько единичных скачков.

В том случае, когда температура кристалла превышает локальную в месте распада электронного возбуждения, формирование взаимного распределения компонентов пары, его последующая эволюция определяются уже этой температурой. Чем выше температура кристалла, тем выше вероятность распада преддефектного состояния на пару различимых экспериментально дефектов: *F* и *H*-центры. За счет температуры кристалла обеспечивается

продолжение диффузионных процессов, связанных с движением подвижного компонента пары [28]. Этими процессами объясняется наличие так называемого температурно-зависимого канала образования и роста эффективности накопления центров окраски при высоких температурах. Энергия активации, определяющая температурную зависимость эффективности образования и накопления центров окраски при температурах превышающих необходимую для делокализации Н-центра, есть энергия активации процесса пространственного разделения компонентов пар.

Накопление дефектов, старение материалов

Созданные в первичном акте коррелированные пары дефектов могут существовать продолжительное время лишь при очень низких температурах, когда подвижный компонент пары, например H-центр, не может преодолеть барьер для перескока в соседнее состояние. Отметим, что тем не менее при низких температурах часть пар исчезает в результате туннельной перезарядки компонентов пар с последующей их аннигиляцией. С повышением температуры H-центр становится подвижным, растет вероятность пространственного разделения компонентов пары.

Значительная доля созданных коррелированных первичных пар исчезает в короткие времена после их создания в результате аннигиляции в начальных стадиях разделения. Оставшиеся после первой стадии дефекты называются долгоживущими, разрушаются они в результате вторичных процессов между центрами окраски. Кинетика аннигиляции, или спада концентрации созданных мгновенным импульсом радиации центров, определяется температурой образца при эксперименте, параметрами потенциала взаимодействия, структурой кристаллической решетки.

Разделенные пространственно компоненты первичных пар преобразуются в устойчивые при условиях эксперимента центры. H-центры, например, преобразуются в щелочно-галоидных кристаллах (ЩГК) в устойчивые V_2, V_3 и т.п. центры посредством вторичных реакций H – друг с другом, I, V_k – центрами или существовавшими до облучения дефектами решетки. С повышением температуры становятся нестабильными центры, в которые были преобразованы первичные дефекты, и которые, очевидно, имели большое сечение захваты первичных подвижных дефектов. Их преобразование в более стабильные происходит с частичной потерей общей концентрации наведенных радиацией дефектов.

Хотя многие процессы преобразования центров в устойчивые еще недостаточно изучены в общем виде процессы эволюции созданной дефектности со временем уже могут быть описаны в форме, достаточной для составления общих представлений о зависимости кинетики релаксации от температуры, свойств кристалла [1, 2, 4].

Обнаруженные при изучении ЩГК тенденции в эволюции созданных радиацией дефектов, по-видимому, характерны для всех материалов с ионным типом связи [29–32]. Проведенные исследования кристаллов фторидов щелочноземельных металлов (ФЩЗМ), окислов металлов, кварца, оптических стекол показали, что эффективности образования дефектов в этих материалах заметно различаются. В кристаллах оксида алюминия выход образования центров окраски на одну созданную электронно-дырочную пару на два порядка ниже, чем в ЩГК, кристаллах ФЩЗМ. А эффективность накопления (отношение числа пар дефектов, сохранившихся ко временам секундного диапазона, к числу созданных радиацией) различается еще более существенно. В ЩГК сохраняется до 10 % созданных пар дефектов, в кристаллах ФЩЗМ – до 10^{-6}. Поэтому последние относят к числу радиационно-стойких.

Разрушение созданных радиацией дефектов зависит не только от вида материала, но и от его исходной дефектности. Например, введение ионов церия в многокомпонентные силикатные стекла приводит к тому, что созданные радиацией центры окраски разрушаются с существенно большей скоростью. Поэтому церийсодержащие стекла быстрее восстанавливают свою прозрачность, называются радиационно-стойкими, хотя эффективности образования первичных дефектов от наличия церия почти не зависят.

Накопление центров окраски как собственных, так и несобственных, в состав которых входят существовавшие до облучения дефекты, приводят к изменению свойств материала. Это проявляется в изменении спектров поглощения (т.е. цвета), выхода люминесценции люминофора. Поскольку радиационные дефекты в оптических материалах создаются при распаде электронных возбуждений, то проблемы радиационного изменения свойств являются весьма актуальными для газоразрядных источников излучения. Дело в том, что газовый разряд является источником жесткого излучения. Например, из плазмы газового разряда стандартной люминесцентной лампы на внутреннюю поверхность падает поток жесткого излучения (с энергиями частиц, достаточными для создания электронных возбуждений) около 10^{-3} Вт/см^2. Этого потока достаточно для того, чтобы создавать10^{14} дефектов в секунду или 10^{21} дефектов за срок службы лампы (около 10 тыс. ч). Поэтому со временем работы лампы имеет место старение лампы, спад ее световой отдачи, который составляет до 10...15 % за первые 100 ч работы. Еще более жесткими являются условия работы ламп высокого давления, где плотность потока жесткой радиации выше на 3...5 порядков. Полученные нами доказательства радиационной природы старения газоразрядных источников излучения послужили основой для разработки методов снижения старения [33].

Как уже было сказано выше в процессе облучения происходит одновременно создание и разрушение центров. Процессы создания определяются в ос-

новном действием жесткой радиации, разрушение – материалом, его свойствами, температурой. При постоянном воздействии должно наступить некоторое равновесие между процессами введения дефектов и их разрушением. То есть в материале окна должна существовать некоторая неравновесная концентрация центров, исчезающая после выключения источника. Чем больше эта равновесная концентрация, тем меньше прозрачность окна во время работы лампы. Результатом существования неравновесной дефектности в материале, в котором газовый разряд реализуется в источнике излучения, является снижение световой отдачи источника излучения. С повышением плотности мощности на единицу поверхности горелки лампы (прозрачной оболочки в которую заключен разряд) световая отдача падает. Уменьшить потемнение окна в процессе работы лампы можно только путем увеличения скорости разрушения введенных центров. Способы увеличения скорости разрушения созданных центров могут быть разнообразными, примеры были приведены выше.

Захват электронных возбуждений на дефектах

Электроны, дырки, экситоны, созданные радиацией могут быть захвачены на ловушках, дефектах решетки. Основной причиной избирательной локализации электронных возбуждений в области электронейтральных дефектов является локальная деформация решетки в области размещения дефекта. В [3, 34, 35] нами показано, что введение изовалентного дефекта любой природы приводит к появлению для носителя заряда потенциального рельефа осциллирующего характера. Область локальной деформации может быть достаточно протяженной, достигать в радиусе нескольких межионных расстояний, являться причиной появления ямы или барьера для заряда в области дефекта. Таким образом, деформационное искажение решетки, обусловливающее искажение потенциального рельефа в радиусе нескольких параметров решетки, может приводить к изменению условий для миграции и локализации электронных возбуждений в кристалле.

Показано, что в ЩГК с тяжелыми анионными гомологическими примесями, например, KCl:I, образуются околопримесные экситоны, представляющие собою искаженные наличием рядом расположенным ионом примеси собственные автолокализованные экситоны. Доказательства получены методами импульсной спектрометрии и приведены ниже для демонстрации возможностей метода.

Исследованы процессы преобразования короткоживущих дефектов в кристалле KCl:I при возбуждении импульсом света рубинового лазера (λ=694 нм), соответствующим полосе поглощения локализованных примесью экситонов [36, 37]. Кристалл облучался импульсом радиации, затем через 4 мкс импульсом света лазера при 80 K (время жизни локализованных примесью экситонов при этой температуре 130 мкс). Были измерены изменения поглощения в максимумах полос поглощения 1,65 и 3,7 эВ (приписываемых локализованным примесью экситонам), *F*-центров (2,3 эВ), а также свечения в полосах гетероядерных экситонов (2,65 эВ). Результаты измерений представлены на рис. 2. Оптическое возбуждение приводит к почти полному разрушению созданных импульсом радиации локализованных примесью экситонов. В области *F*-полосы изменений не наблюдается, релаксация поглощения происходит по характерному для этой полосы закону. Оптическое возбуждение стимулирует вспышку свечения гетероядерных экситонов, которая гаснет с высокой скоростью. Отметим, что свечение во время вспышки имеет характерный для свечения гетероядерных экситонов спектр. Представленные результаты исследований свидетельствуют о том, что возбуждение локализованных примесью экситонов приводит к их преобразованию в гетероядерные экситоны, которые высвечиваются с высокой скоростью. Очевидно, что такой процесс возможен лишь в сильно коррелированной паре. *F*-центры при этом не создаются, хотя при возбуждении собственных экситонов в решетке распад экситонов на пары дефектов является эффективным процессом. Следовательно, за полосы на 1,65 и 3,7 эВ ответственны дефекты, способные преобразовываться в гетероядерные экситоны, неспособные распадаться на *FH*-пары, расположенные рядом с ионом примеси. Трудно представить в качестве такого дефекта что-то отличное от околопримесного экситона.

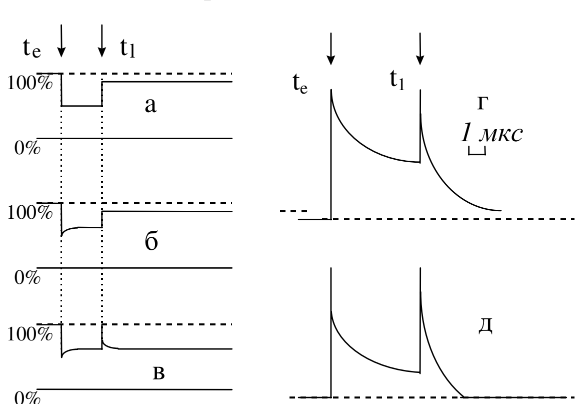


Рис. 2. *Осциллограммы изменения поглощения (а, б, в) и люминесценции (г, д) в максимумах полос при последовательном воздействии на кристалл KCl: I импульсов электронного и лазерного возбуждения: полос поглощения локализованных примесью экситонов — а (1,65 эВ), б (3,7 эВ), в — F-полосы (2,3 эВ), г — гетероядерных экситонов (2,65 эВ), д — полосы на 3, 4 эВ. Стрелками вверху показана моменты воздействия импульсов электронного t_e и лазерного пучков t_l*

Таким образом, наличие дефектов решетки, в том числе и электронейтральных, приводит к существенному перераспределению топографии локализации электронных возбуждений в кристалле. Это заключение является крайне важным для выбора и разработки методов анализа материалов.

Отметим, что не только электронные возбуждения чувствуют наличие дефектов решетки. Также

чувствительны к наличию структурных дефектов процессы миграции подвижных дефектов, например *H*-центров. Введение любых дефектов приводит к существенному снижению скорости их диффузии.

Катастрофические процессы

В последние десятилетия в радиационной физике твердого тела появилось новое научное направление – физика взаимодействия мощных направленных концентрированных потоков энергии с конденсированными средами. Такие воздействия реализуются с помощью мощных импульсных сильноточных электронных пучков, мощных ионных пучков и потоков лазерного излучения. Особенно перспективным является использование мощных направленных концентрированных потоков энергии, плотность мощности которых превышает пороговые значения, при которых развиваются необратимые процессы, завершающиеся катастрофическими эффектами: взрывом вещества, его распылением, разрушением, пробоем, разрушением [38–40].

Для ряда материалов определены пороги развития этих эффектов, установлены зависимости величины порогов от различных факторов и условий эксперимента. Однако нет удовлетворительного представления о совокупности процессов, предшествующих катастрофическому эффекту. Прямым способом решения проблемы является изучение изменения со временем совокупности характеристик, сопровождающих развитие катастрофического процесса. Ниже приведены результаты исследования процессов взрывного разложения энергетических материалов с применением импульсных методов с высоким временным разрешением.

Совокупность кинетических кривых, описывающих процесс взрывного разложения образцов азидов тяжелых металлов (АТМ) в обобщенном виде при уровнях воздействия несколько выше пороговых (12 мДж/см^2 для лазерного и 100 мДж/см^2 для электронного импульсов) представлены на рис. 3. После окончания воздействия лазерного импульса (кр. 1) наблюдается индукционный период, потом в зоне воздействия возникает короткая вспышка свечения с элементарной временной структурой, идентичной для различных областей спектра (измерения зонными ФЭУ) [41, 42], что свидетельствует о единой природе наблюдаемого свечения во всем измеренном спектре. Одновременно с началом вспышки наблюдается движение передней поверхности образца (кр. 4). Несколько позже начала движения передней поверхности регистрируется достижение фронта ударного сжатия датчиком давления на обратной стороне образца (кр. 5). Измерение панорамным ФЭУ (кр. 6) обнаруживает два или более пиков свечения, первый из которых имеет временное и спектральное соответствие с сигналом зонных ФЭУ, последующие длинновременные имеют спектральный состав излучения плазмы.

Воздействие импульсом потока ускоренных электронов на образец АТМ приводит к несколько отличающимся результатам. Воздействие импульса потока электронов (кр. 7) сопровождается вспышкой свечения со стороны облучаемой поверхности (кр. 9) и с тыльной стороны образца (кр. 8) с некоторым сдвигом во времени. Основной отличительной особенностью процессов после этого способа возбуждения в отличие от лазерного является возникновение дополнительного пика свечения в момент воздействия импульса электронов (кр. 9). Длительность этого дополнительного пика сопоставима с длительностью импульса радиации. Исследование спектра свечения в этом пике показало [43], что оно имеет свойства, подобные для катодолюминесценции широкощелевых полупроводников. Остальные пики свечения, инициируемые импульсом электронного пучка, так же как и при лазерном возбуждении, обусловлены свечением разлетающихся продуктов разложения и их взаимодействием с элементами конструкции измерительной ячейки. В пользу этого заключения свидетельствуют следующие результаты. Воздействие электронного импульса на образец завернутый в алюминиевую фольгу толщиной 10 мкм (фольга прозрачна для пучка электронов и непрозрачна для света) приводит к возникновению только второго пика в кинетике (кр. 10). Кривая 11 отображает вспышку облучаемой поверхности при воздействии на образец электронного импульса с энергией ниже пороговой.

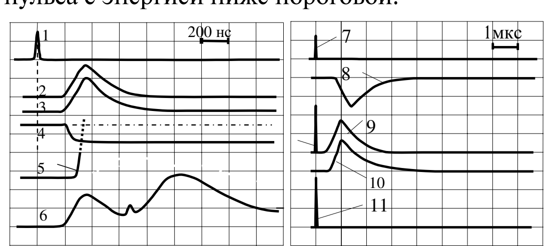


Рис. 3. *Типичные осциллограммы кинетики взрывного свечения прессованных порошков азида серебра толщиной 200 мкм при лазерном и электронно-пучковом инициировании взрыва*

Совокупность представленных результатов исследований позволяет составить довольно полное представление о развитии процесса взрывного разложения АТМ. Воздействие импульса излучения с энергией выше пороговой приводит к выделению высокой плотности энергии в объеме. Процесс начинает развиваться вне зависимости от способа передачи энергии: созданием электронно-дырочных пар при электронном или случайно распределенных разогретых областей вещества при лазерном воздействии. Дальнейшее развитие процесса в обоих случаях подобно. Процесс развивается, если количества тепла, выделяемого за пределы начальной области с высокой объемной плотностью поглощенной энергии, будет достаточно для его развития. По-видимому, процесс развивается подобным образом и в других энергетических материалах [44].

Методы импульсного спектрального анализа веществ

Взаимодействие импульсных сильноточных электронных пучков с мишенью приводит к диссипации энергии электронного пучка, включающей возбуждение и релаксацию электронной и ионной подсистем твердого тела. При этом в зависимости от плотности электронного пучка в контролируемом объекте могут инициироваться ряд физических процессов, являющихся источниками различного рода сигналов. В диэлектриках и полупроводниках к ним можно отнести: формирование радиационных дефектов, электромагнитное излучение оптического и рентгеновского диапазона, вторичную электронную эмиссию, электронно-индуцированную проводимость, зарядку и электрический пробой, нагрев и механические напряжения, разрушение и испарение мишени. Эти сигналы могут быть использованы для получения информации о физических и физико-химических свойствах материала и его составе. Одним из наиболее перспективных направлений является использование таких пучков для люминесцентного и атомно-абсорбционного спектрального анализа.

Известно, что люминесцентный спектральный анализ получил очень широкое распространение из-за своих очевидных достоинств. Использование в люминесцентном методе анализа для возбуждения импульсных сильноточных источников электронов позволяет существенно расширить возможности. Основные дополнительные возможности методов появляются из-за: высокой плотности возбуждения; свойств жесткой радиации; возможности измерения изменения спектра свечения (поглощения) со временем или кинетики свечения. На базе импульсного ускорителя электронов может быть создан источник возбуждения с любыми характеристиками излучения [45, 46], что часто нужно для решения проблем люминесцентного анализа.

Использование высокой мощности возбуждения получить высокую мощность излучения. Это означает, что такое излучение может быть достаточно легко измерено, величина отношения сигнал/шум является большим. Следовательно, можно существенно расширить круг материалов, которые можно исследовать методами импульсного люминесцентного анализа. Как показал наш опыт, чрезвычайно редки вещества, которые не излучают достаточно для обнаружения обычными методами регистрации.

Использование электронов высокой энергии (средняя энергия электронов равна 250...300 кэВ) позволяет обеспечить объемное возбуждение. Глубина пробега электронов в материал составляет несколько десятых мм. Поток электронной радиации может быть легко преобразован в жесткую рентгеновскую установкой на пути пучка мишени. Жесткая радиация поглощается любым материалом, плотность возбуждения при этом в различных материалах почти одинакова, по сравнению с фотовозбуждением.

Поглощенная материалом энергия радиации преимущественно расходуется на создание электронных возбуждений в основе матрицы: электронно-дырочных пар, экситонов. Электронные возбуждения могут распадаться с излучением, могут передавать свою энергию существующим дефектам. Излучательный канал распада электронных возбуждений в матрице чаще бывает малоэффективным, собственное излучение характеризуется обычно малым временем. Переданная дефектам (атомам примеси) энергия электронных возбуждений может затем излучаться с высоким выходом.

Электронные возбуждения чувствуют наличие в кристалле исходной дефектности, могут локализоваться в области дефекта решетки, в том числе и электронейтрального, как это было показано выше. Таким образом можно люминесцентным методом обнаружить наличие дефекта (примеси), излучение которого малоэффективно.

Наиболее существенным информационным параметром при использовании импульсного люминесцентного анализа является изменение спектра свечения со временем после возбуждения. Созданные в матрице вещества электронные возбуждения частично распадаются излучательно, большая часть электронных возбуждений передает свою энергию центрам свечения. Собственное свечение имеет как правило очень малую длительность, но высокую мощность, поэтому в спектрах, измеренных сразу же после окончания импульса возбуждения, доминирующими обычно являются спектры собственного свечения. Со временем собственное свечение затухает, в спектре проявляются полосы, ответственные за свечение центров с большим временем свечения, меньшей мощности. Поэтому со временем после возбуждения спектр многократно изменяется.

Существует еще одна причина изменения измеряемого спектра со временем после возбуждения. Результат измерения величины меняющегося со временем потока, спектральной плотности излучения, спектра излучения зависит от временного разрешения измерительного прибора. Величина сигнала измерительного тракта в момент измерения пропорциональна величине потока излучения, если временное разрешение велико. Но величина сигнала измерительного тракта пропорциональна величине светосуммы, если скорость изменения сигнала меньше длительности аппаратной функции. Измеренный вид спектра излучения после импульсного воздействия на кристалл отражает его истинный характер лишь тогда, когда за время длительности аппаратной функции изменение спектра ничтожно.

Нами продемонстрированы возможности импульсного люминесцентного анализа на примере исследования люминофоров, минералов [47, 48].

Заключение

Использование техники импульсной оптической спектрометрии с высоким временным разрешением обеспечило заметный прогресс в исследованиях процессов распада электронных возбуждений

на пары структурных дефектов, процессов передачи энергии в материалах, элементарных процессов развития катастрофических явлений. Проведенными на кафедре исследованиями доказана возможность распада электронных возбуждений на пары дефектов в кристаллах отличающихся от щелочногалоидных, показана возможность пространственного разделения компонентов коррелированных пар посредством термоактивированного движения подвижного компонента, построена модель для описания эволюции первичной дефектности в ионных кристаллах, учитывающая свойства материала, условия, при которых облучение происходит. Показана природа процессов, обусловливающих старение материалов в газоразрядных источниках излучения, природа снижения эффективности источников с ростом плотности мощности. Получены новые результаты исследований, полезные для развития представлений о начальных этапах развития катастрофических процессов. Разработаны методы исследований и анализа веществ с использованием техники импульсной спектрометрии.

Работа выполнена при поддержке гранта Минобразования по поддержке ведущих научно-педагогических коллективов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Лисицын В.М. Эволюция дефектности в ионных кристаллах после импульсного радиационного возбуждения: В кн.: "Сильноточные импульсные электрические пучки в технике". – Новосибирск: Наука, 1983. – С. 61–72.
2. Лисицын В.М., Корепанов В.И., Яковлев В.Ю. Эволюция первичной радиационной дефектности в ионных материалах // Известия вузов. Физика. – 1996. – № 11. – С. 5–29.
3. Корепанов В.И., Лисицын В.М., Лисицына Л.А. Образование околодефектных экситонов в щелочно-галоидных кристаллах // Известия вузов. Физика. – 1996. – № 11. – С. 94–108.
4. Лисицын В.М. Образование и эволюция первичной дефектности в ионных кристаллах // Известия Томского политехнического университета. – 2000. – Т. 303. – № 2. – С. 7–25.
5. Корепанов В.И., Лисицын В.М., Олешко В.И. Применение сильноточных электронных пучков наносекундной длительности для контроля параметров твердых тел // Известия вузов. Физика. – 2000. – Т. 43. – № 3. – С. 22–30.
6. Ципилев В. П., Лисицын В.М., Корепанов В.И., Олешко В.И., Яковлев А.Н. К вопросу о механизмах зажигания азидов тяжелых металлов лазерным моноимпульсным излучением // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 6. – С. 46–53.
7. Баранов А.И., Лисицын В.М., Рейтеров В.М., Шишацкая Л.П., Шишкин И.С. Изменение спектральной прозрачности LiF, MgF_2, CaF_2, BaF_2 под действием плазмы // 2 Всес. симп. по взаимод. атомных частиц с тв. телом: Сб. докл. – Москва, 1972. – С. 235–236.
8. Завадовская Е.К., Лисицын В.М., Шишкин И.С. Образование радиационных дефектов в ионных кристаллах с различной структурой решетки // 2 Всес. симп. по взаимод. атомных частиц с тв. телом: Сб. докл. – Москва, 1972. – С. 350–351.
9. Завадовская Е.К., Лисицын В.М., Шишкин И.С. Анализ процессов фокусирующихся соударений в ионных кристаллах различной структуры при ионной бомбардировке // 2 Всес. симп. по взаимод. атомных частиц с тв. телом: Сб. докл. – Москва, 1972. – С. 350–354.
10. Лисицын В.М., Лисицына Л.А. Фокусированные соударения в кристаллах MgF_2 // Известия вузов. Физика. – 1975. – № 7. – С. 158.
11. Лисицын В.М., Корепанов В.И. Энергия образования первичной пары радиационных дефектов в кристалле MgF_2 // Известия вузов, физика. – 1977. – № 9. – С. 146–147.
12. Лисицын В.М. Образование и накопление дефектов в кристаллах MgF_2 // Тез. докл. 3 Всес. совещ. по радиац. физике и химии ионных кристаллов. – Рига, 1975. – Ч. II. – С. 124.
13. Лисицын В.М., Лисицына Л.А., Чинков Е.П. Образование элементарных радиационных дефектов в галоидных кристаллах с различным типом кристаллической решетки // Известия вузов. Физика. – 1995. – № 3. – С. 13–19.
14. Лисицын В.М., Яковлев В.Ю., Корепанов В.И. Кинетика разрушения М-центров после импульсного облучения электронами в кристалле MgF_2 // Физика твердого тела. – 1978. – Т. 20. – № 3. – С. 731–733.
15. Лисицын В.М., Гриценко Б.П., Серикова Г.Н., Штанько В.Ф., Яковлев В.Ю. Энергия образования радиационнных дефектов в CaF_2 // Физика твердого тела. – 1978. – Т. 20. – № 9. – С. 2610–2614.
16. Лисицын В.М., Лисицына Л.А., Сигимов В.И. Пространственное разделение компонентов первичных пар радиационных дефектов в ионных кристаллах // Физика твердого тела. – 1977. – Т. 19. – Вып. 5. – С. 1495–1497.
17. Лисицын В.М., Сигимов В.И. Вероятность аннигиляции компонентов первичной F-H пары при термоактивированном движении // Известия вузов. Физика. – 1977. – № 10. – С. 41–44.
18. Бочканов П.В., Корепанов В.И., Лисицын В.М. Кинетика релаксации коррелированных нейтральных френкелевских пар дефектов в щелочногалоидных кристаллах // Известия вузов. Физика. – 1989. – № 3. – С. 16–21.
19. Лисицын В.М., Корепанов В.И., Яковлев А.Н. Энергия активации пространственного разделения компонентов Френкелевских пар // Физика твердого тела. – 1998. – Т. 40. – № 1. – С. 79–80.
20. Лущик Ч.Б., Лущик А.Ч. Распад электронных возбуждений с образованием дефектов в твердых телах. – М.: Наука, 1989. – 264 с.
21. Лисицын В.М., Сигимов В.И. Яковлев В.Ю. Распад электронных возбуждений на пары френкелевских заряженных дефектов в кристалле KJ // Физика твердого тела. – 1982. – Т. 24. – № 9. – С. 2747–2752.
22. Бочканов П.В., Корепанов В.И., Лисицын В.М. Пространственное разделение элементов заряженной пары дефектов Френкеля в щелочногалоидных кристаллах // Известия вузов. Физика. – 1989. – № 3. – С. 21–25.
23. Song K.S., Williams R.T. Self-Trapped Excitons. – Berlin: Springer, 1993. – 404 p.
24. Лисицына Л.А., Лисицын В.М., Корепанов В.И., Гречкина Т.В. Эффективность создания первичных радиационных дефектов в кристаллах фторидов Li и Mg // Оптика и спектроскопия. – 2004. – Т. 96. – № 2. – С. 264–268.
25. Лисицына Л.А., Гречкина Т.В., Корепанов В.И., Лисицын В.М. Короткоживущие первичные радиационные дефекты в кристаллах LiF //Физика твердого тела. – 2001. – Т. 43. – Вып. 9. – С. 1613–1618.
26. Лисицын В.М., Серикова Г.Н. Эффективность образования первичных радиационных дефектов в щелочногалоидных кристаллах // Физика твердого тела. – 1980. – Т. 22. – № 11. – С. 2956–2959.

27. Лисицын В.М. Начальное взаимное пространственное распределение пар дефектов, образующихся при распаде электронных возбуждений // Известия Латв. АН. Сер. Физ. и техн. наук. – 1990. – № 3. – С. 59–65.
28. Лисицын В.М., Яковлев А.Н. Кинетика релаксации первичных пар радиационных дефектов в ионных кристаллах // Физика твердого тела. – 2002. – Т. 44. – Вып. 11. – С. 1974–1978.
29. Гриценко Б.П., Лисицын В.М., Собственные короткоживущие дефекты в кварце // Физика твердого тела. – 1985. – Т. 27. – Вып. 7. – С. 2214–2216.
30. Гриценко Б.П., Лисицын В.М., Степанчук В.Н. Поглощение и люминесценция кристаллического кварца при наносекундном облучении // Физика твердого тела. – 1981. – Т. 23. – № 2. – С. 393–396.
31. Гриценко Б.П., Лисицын В.М. Образование дефектов в кварцевом стекле при импульсном облучении электронами // Физика и химия стекла. – 1978. – Т. 4. – Вып. 2. – С. 239–241.
32. Volchek A.O., Lisitsyn V.M., Gusarov A.I., Yakovlev V.Yu., Arbuzov V.I. Transient optical transmission changes induced by electron radiation in commercial crown silicate glasses // Nucl. Instr. and Meth. In Phys. Research. – 2003. – V. B211. – P. 100–106.
33. Лисицын В.М. Старение оптических материалов в газоразрядных источниках света // Светотехника. – 1989. – № 10. – С. 1–3.
34. Лисицын В.М., Лисицына Л.А., Ликай Л.П. Изменение потенциальной энергии носителя заряда в области нейтрального дефекта. – Деп. в ВИНИТИ 17.07.79, 2622-79. – 7 с.
35. Лисицына Л.А., Рейтеров В.М., Лисицын В.М., Чинков Е.П., Трофимова Л.П. Влияние примеси на распад электронных возбуждений в кристалле CaF_2 // Оптика и спектроскопия. – 1983. – Т. 55. – Вып. 5. – С. 875–878.
36. Лисицын В.М., Малышев А.А., Яковлев В.Ю. Локализованные примесью экситоны в щ.г.к. // Физика твердого тела. – 1983. – Т. 25. – № 11. – С. 3356–3360.
37. Лисицын В.М., Корепанов В.И., Стреж В.В., Бочканов П.В. Преобразование электронных возбуждений в кристаллах KCl:J // Физика твердого тела. – 1985. – Т. 27. – Вып. 10. – С. 3052–3056.
38. Лисицын В.М., Олешко В.И. Электрический пробой ЩГК при импульсном облучении // Письма в ЖТФ. – 1983. – Т. 9. – Вып. 1. – С. 15–18.
39. Лисицын В.М., Олешко В.И., Штанько В.Ф. Кумуляция энергии СЭП в твердых телах // ЖТФ. – 1985. – Т. 55. – Вып. 9. – С. 1881–1883.
40. Олешко В.И., Штанько В.Ф., Лисицын В.М. Образование периодической структуры разрушений в NaCl под действием мощного электронного пучка наносекундной длительности // Письма в ЖТФ. – 1985. – Т. 11. – № 24. – С. 1478–1481.
41. Ципилев В. П. Стенд для исследования кинетики взрывного разложения конденсированных сред при воздействии импульсов лазерного излучения // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 4. – С. 99–103.
42. Ципилев В. П. Кинетика взрывного разложения азидов тяжелых металлов при лазерном импульсном инициировании // Известия Томского политехнического университета. – 2003. – Т. 306. – № 5. – С. 45–51.
43. Корепанов В.И., Лисицын В.М., Олешко В.И., Ципилев В.П. Импульсная катодолюминесценция азидов тяжелых металлов // ПЖТФ. – 2002. – Т. 28. – Вып. 24. – С. 48–52.
44. Корепанов В.И., Лисицын В.М., Олешко В.И., Ципилев В.П. Инициирование детонации ТЭНа мощным электронным пучком // Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29. – Вып. 16. – С. 23–28.
45. Лисицын В.М., Лях Г.Д., Орловский В.Н., Осипов В.В., Уразбаев М.Н. Лазер на Ro6G с катодолюминесцентной накачкой // Квантовая электроника. – 1984. – Т. 11. – № 8. – С. 1670–1671.
46. Лисицын В.М., Штанько В.Ф., Яковлев В.Ю. Катодолюминесцентный импульсный источник света // ЖТФ. – 1985. – Т. 55. – Вып. 6. – С. 1187–1188.
47. Лисицын В.М., Корепанов В.И., Полисадова Е.Ф. Импульсный катодолюминесцентный анализ материалов // Светотехника. – 1999. – № 6. – С. 13–15.
48. Лисицын В.М., Корепанов В.И., Кузнецов М.Ф., Полисадова Е.Ф., Полуэктова Т.И., Баженов А.И. Люминесценция кальцитов при импульсном электронном возбуждении // Записки Всеросс. Минерал. Общества. – 2001. – № 1. – С. 114–118.

УДК 541.14